

**(54) METHOD FOR INCREASING TEMPERATURE OF CARBON MONOXIDE CONVERTER**

(11) 58-185402 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-66955 (22) 20.4.1982  
 (71) OSAKA GAS K.K. (72) MASAHIKO MORIMOTO(3)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C01B3/16,C01B31/20

**PURPOSE:** To heat up a carbon monoxide converter to a required temperature, by supplying a Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst layer with the oxygen-containing gas to be processed, and heating the catalyst layer by the heat of reaction of hydrogen with oxygen contained in the feed gas.

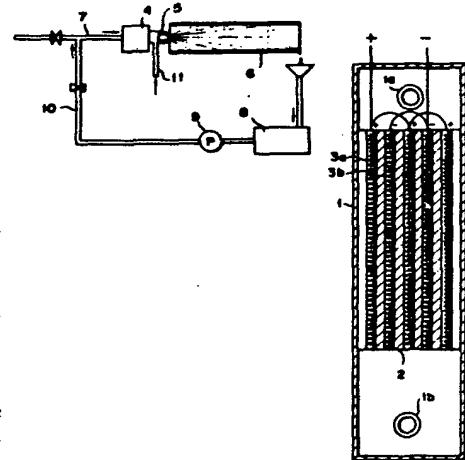
**CONSTITUTION:** When the gas production is interrupted, the temperature of the conversion catalyst layer in the carbon monoxide converter decreases. At the restarting of the carbon monoxide conversion process, the feed gas added preliminary with a specific amount of oxygen is fed to the carbon monoxide converter, and the catalyst layer is heated by the heat of water-producing reaction of hydrogen with oxygen contained in the gas on the catalyst. The oxygen-content of the feed gas is generally about 0.1~5.0vol% preferably about 0.5~3.0vol%. The oxygen source may be pure oxygen or air. The time necessary to heat up the catalyst layer to the stationary state can be shortened to about 1/3 compared with the conventional method.

**(54) PREPARATION OF OXYGEN-CONTAINING WATER HAVING CONSTANT pH VALUE**

(11) 58-185403 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-67492 (22) 23.4.1982  
 (71) SHIZUO WATANABE (72) SHIZUO WATANABE  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C01B13/00//A61K7/00,C01B5/00

**PURPOSE:** To prepare oxygen-containing water having particular properties and effects, by preparing an ozone-containing air using a mesh electrode, and absorbing said air in purified water having specific characteristics and obtained by the treatment with active carbon, etc.

**CONSTITUTION:** Water such as city water is treated with ion exchange resin and/or activated carbon to obtain purified water having a specific conductivity of about 15~35μΩ<sup>-1</sup>/cm and pH of about 7.2~7.4. Separately, air is introduced through the inlet 1a into the container 1 furnished with alternately disposed mesh electrodes 3a and 3b, and sinusoidal alternating voltage of about 5,000V is applied between the electrodes 3a and 3b to obtain air containing large amount of ozone from the outlet 1b. The purified water and the ozone-containing air are pressed into the sprayer 4 through the tube 7 and the tube 11, respectively, and the water is sprayed through the nozzle 5 into the collection vessel 6. The oxygen-containing water having a constant pH value of between about 7.5 and 8.0 and a dissolved oxygen concentration of about 8~11ppm can be prepared by this process.



**(54) FINE POWDER OF SURFACE-MODIFIED METAL OXIDE**

(11) 58-185405 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-68618 (22) 26.4.1982  
 (71) NIHON AEROJIRU K.K. (72) NOBUO FURUYA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C01B13/14,C01B33/159,C01F7/02,C01G23/047,C09C1/30,C09C1/36,  
 C09C1/40,C09C3/12,G03G9/08

**PURPOSE:** To obtain metal oxide fine powder useful for the improvement of fluidity and the control of electrical charge, by reacting the surface of metal oxide fine powder with an agent for making hydrophobic together with an amino group-containing silane coupling agent, thereby imparting the powder with the hydrophobic property and positive electrical charge.

**CONSTITUTION:** A powdered liquid is prepared by mixing (A) fine powder of metal oxide having a specific surface area of  $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$  and (B) an organic solvent containing (i) a silane coupling agent having amino group and (ii) an agent for making hydrophobic. The amounts of the components (i) and (ii) are 5~20wt% each based on the metal oxide fine powder, and the weight ratio of (A):(B) is 1:2~5:1. The powdered liquid is heated at  $\geq 100^\circ\text{C}$  to obtain surface-modified metal oxide fine powder. The metal oxide is silica, alumina, titania, or their compound oxides and obtained by the vapor-phase hydrolysis. The silane coupling agent is e.g. aluminoalkoxysilane, and the hydrophobing agent is e.g. silazane.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—185405

⑤Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	④公開 昭和58年(1983)10月29日
C 01 B 13/14		7918—4G	
33/159		7310—4G	発明の数 3
C 01 F 7/02		7106—4G	審査請求 未請求
C 01 G 23/047		6977—4G	
C 09 C 1/30		7102—4 J	
1/36		7102—4 J	
1/40		7102—4 J	
3/12		7102—4 J	
G 03 G 9/08		7265—2H	(全 7 頁)

⑥表面改質金属酸化物微粉末

⑦發明者 森井俊夫  
 四日市市川尻町2260

特願 昭57—68618

出願 昭57(1982)4月26日

發明者 古谷暢男  
 鈴鹿市長太新町2丁目12番22号

⑧發明者 森井俊夫

四日市市川尻町2260

出願人 日本エロジル株式会社

東京都港区南青山2丁目24番15

号

代理人 弁理士 松井政広

### 明細書

#### 1. 発明の名称

表面改質金属酸化物微粉末

#### 2. 特許請求の範囲

- その表面にアミノ基と疎水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帯電した低密度金属酸化物微粉末。
- 特許請求の範囲第1項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物がシリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも2種の金属の共酸化物であるもの。
- 特許請求の範囲第2項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。
- 少くとも  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する金属酸化物微粉末と、アミノ基を有するシランカップリング剤および疏水化剤を各々前記微粉末の5～20重量%に相当する量含む有機溶剤とを1対2ないし5対1の範囲の重量比で混合してパウダー

ドリキッドを形成しその後、100℃以上に加熱することを特徴とする金属酸化物微粉末の製造方法。

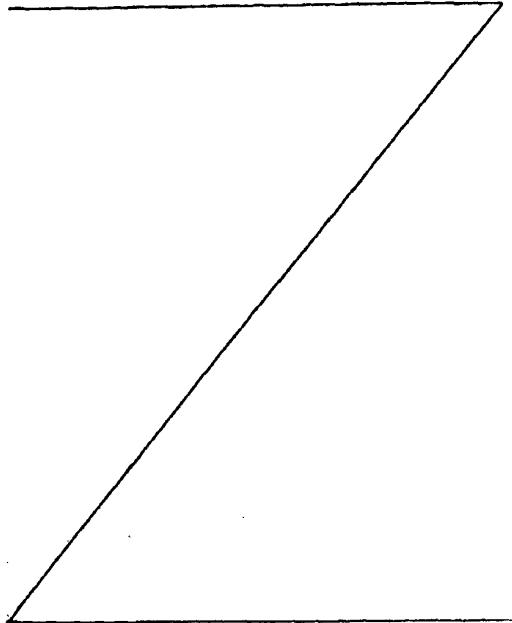
5. 特許請求の範囲第4項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が、シリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも2種の金属の共酸化物であるもの。

6. 特許請求の範囲第5項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。

7. 特許請求の範囲第4項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、アミノ基を含むシランカップリング剤がアミノアルコキシシランおよびポリエチレンイミン含有シランから選ばれるものであり、疏水化剤がシラザン、低級アルキルアルコキシシラン、シリコーンオイル、水素化シリコーンオイルから選ばれるものであるもの。

8. 電子写真機用トナーに該トナーの0.1～5重量%に相当する量のその表面にアミノ基と疎水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも  $50 \text{ m}^2/\text{g}$

$\mu$ / $\text{g}$ の比表面積を有する。表面がプラスまたはゼロに帯電した低表面金属酸化物微粉末を添加することとなる該トナーの流動性改善法。



やCdSを感光媒体に用いる複写機にはマイナス帯電性のトナーが使用され、流動性改善のための添加剤としては、マイナス帯電性の親水性シリカ微粉末、例えば西濃デクサ社製B-972などが好適に使用されてきた（特公昭54-16219、16220）。しかし近年レーザープリンターにおける反転現像や有機光学導体の開発が進みプラス帯電性トナーが要求されるに至り、その流動性改善のための添加剤にもプラスまたはゼロ帯電性の添加剤が求められるに至った。

本発明者はこの要求に応えるべく従来のマイナス帯電性のシリカ微粉末をアミノシランで処理してプラス帯電性への改質を試みたが、得られた微粉末は親水性を示さず、目的を達し得なかつた。

そこで微粉末の表面により多量に親水化剤やアミノシランを結合させる方法を求めて研究を続け、親水性の微粉末シリカと親水性の有機溶剤である限定した質量比で混合すると、該親水性の微粉末シリカが該親水性有機溶剤の微細な液滴をとり込み液体を粉体化していわゆるパウダードリッキ

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はシリカ、アルミナ、チタニア等の金属酸化物微粉末の表面に、親水化剤およびアミノ基含有のシランカップリング剤の内方を反応させることによつて、該粉末に親水性と帯電性を付与し、他の粉体に添加してその流動性の改善や帯電電荷の調整などに用いられる金属酸化物微粉末とその製造法およびその用途に関する。

従来、親水性を付与されたシリカ微粉末が硝火用のリン酸アンモニウム粉末やエポキシ系樹脂、電子写真複写機用の乾式トナーなどに添加され、それらの粉末の固結防止や流動性改善の目的で広く使用されている。

これらの使用例においては、電子写真複写機用乾式トナーのように静電荷を与えて使用する場合も多く、この場合添加する材料の帯電性も問題となる。すなわち該トナーがマイナスに帯電させて使用するものであれば、マイナス帯電性の添加剤が望ましく、逆の場合にはプラス帯電性の添加剤が望ましい。従来、電子写真複写の主流であるBa

Dを形成することに着目して、該親水性有機溶剤中に該親水化剤やアミノシランなどの処理剤を溶解させておいてパウダードリッキドを形成させることを試みたところ、得られたパウダードリッキドは粉体として取扱うことができ、低沸点溶剤を用いることにより加熱乾燥するだけで伊過の必要もなく簡単に固液分離が行われて該微粉末に処理剤がきわめて均一に付着した状態になることを見い出した。この場合有機溶剤を大量に用いるとパウダードリッキドは形成されず、ペースト状または乳液状となり、この状態の微粉を伊過して固液分離することは不可能であり、加熱乾燥によって解離を除去しても残った粉体は凝聚してもやはり発時の微粉末にはもどらない。この点パウダードリッキドを経由する処理法はきわめてすぐれた方法であり、しかし得られた金属酸化物微粉末は十分な親水性とプラス帯電性を示すことが確認された。

すなわち本発明によりその表面にアミノ基と親水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも

特開昭58-185405(3)

5.0 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帶電した低密度金属酸化物微粉末が提供される。

このような改質された微粉末を得るには既定された微粉末に対しアミノシランによる処理と媒水化剤による処理を順次別個に行なつてもよいし、同時に行なつてもよく、処理法の要點は処理剤と有機溶剤と微粉酸化物よりなるパウダードリキッドの状態を経由させて処理剤と微粉末の均一な分散をはかる点にある。

すなわち本発明により少くとも5.0 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する金属酸化物微粉末と、アミノ基を有するシランカップリング剤および媒水化剤を各々前記微粉末の5~20重量%に相当する量含む有機溶剤とを1対2ないし5対1の範囲の重量比で混合してパウダードリキッドを形成しその後、100℃以上に加熱することを特徴とする金属酸化物微粉末の製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに電子複写機用トナーに該トナーの0.1~5重量%に相当する量のその表

面に変えることができる。

表面を媒水化するための、いわゆる媒水化剤は低密度金属酸化物微粉末がその表面に有する水酸基と何等かの形で結合してこれを封鎖し、かつ自身が親水性の基を有する化合物であるが、実用されているのは、親水基を有するシランカップリング剤、シリル化剤、-OH基に飽和性を有するいわゆるシリコーンオイル等である。その具体例はシラサン、例えばヘキサメチルジシラサン、トリ低級アルキルアルコキシシラン、例えばトリメチルエトキシシラン、通常市販されているジメチルシリコーンオイル（信越化学KF96、トーレシリコーンSH200など）、メチル水素シリコーンオイル（信越化学KF99、トーレシリコーンSH1107など）が挙げられる。

両処理剤の使用量は金属酸化物微粉末を基準にして各々5~20重量%とするのがよい。5重量%以下では処理の効果が明瞭でなく、20重量%を超えると効果が飽和するからである。

表面電荷をプラスに変える目的で施される処理

面にアミノ基と媒水基を有し、その-OR基が封鎖された、少くとも5.0 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帶電した低密度金属酸化物微粉末を添加することとなる該トナーの流动性改善法が提供される。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において、出発材料である金属酸化物微粉末は式相高湿加水分解法によつて得られるヒュームドシリカ、アルミナ、チタニアあるいは珪素、アルミニウム共酸化物で少なくとも5.0 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有し、一次粒子が5.0 nm以下の微粉なもの、例えば日本アエロジル社製の「アエロジル200」、西独デグサ社製の「アルミナムオキサイドC」、「チタニウムオキサイドP-25」、「MOX-170」などが好適である。これらの微粉末酸化物は、その表面に水酸基を有しており、以下に説明するように有機硅素化合物と結合（反応）や水素結合などを介して容易に結合し、親水性で零またはマイナスの表面電荷をもつ表面の性質を、媒水性で零かつ零またはプラスの表面電

荷に変えることができる。

表面を媒水化するための、いわゆる媒水化剤は低密度金属酸化物微粉末がその表面に有する水酸基と何等かの形で結合してこれを封鎖し、かつ自身が親水性の基を有する化合物であるが、実用されているのは、親水基を有するシランカップリング剤、シリル化剤、-OH基に飽和性を有するいわゆるシリコーンオイル等である。その具体例はシラサン、例えばヘキサメチルジシラサン、トリ低級アルキルアルコキシシラン、例えばトリメチルエトキシシラン、通常市販されているジメチルシリコーンオイル（信越化学KF96、トーレシリコーンSH200など）、メチル水素シリコーンオイル（信越化学KF99、トーレシリコーンSH1107など）が挙げられる。

両処理剤の使用量は金属酸化物微粉末を基準にして各々5~20重量%とするのがよい。5重量%以下では処理の効果が明瞭でなく、20重量%を超えると効果が飽和するからである。

表面電荷をプラスに変える目的で施される処理剤としてはアミノ基を有する有機硅素化合物が適している。アミノアルキルアルコキシシラン、具体的には $\tau$ -アミノプロピルトリエトキシシラン  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ （日本ユニカー社A-1100）、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\tau$ -アミノプロピルトリメトキシシラン  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （信越化学KBM-603）、 $\tau$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ （トーレシリコーンSZ-6023）、 $\tau$ -アミニノプロピルトリメトキシシラン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （トーレシリコーンSH-6083）等；ポリエチレンイミン含有シラン（トーレシリコーンSH-6050）等のいわゆるアミノシランカップリング剤が反応性も高く、また市販もされており取扱いも簡単で都合がよい。

金属酸化物微粉末にできるだけ均一に分散するために処理剤を溶解しうる有機溶剤で希釈して使用するのが望ましい。アミノシランカップリング

剤に対してはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類が適している。また媒水化剤に対してはベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素系や四塩化炭素、ペルークロエチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤が適している。アミノシランカップリング剤と媒水化剤を同時に処理したい場合は、両者を溶解する適当な溶剤がみあたらないので、アミノシランカップリング剤とは相容性がなくエマルジョン状になるが微粉末との混合によるパウダードリッキンドの形成に本質的には問題がないのでヘキサメチルジシラザンが反応してしまうようなアルコール類はさけて炭化水素系溶剤を使うのが望ましい。

処理剤の希釈溶液またはエマルジョン対被処理微粉末の混合比は2対1ないし1対5の範囲に選ぶべきである。混合比が2対1より大きいと溶液が多過ぎてペースト状ないしは乳滴状となり、1対5より小さいと溶液が少な過ぎて固まり状となりパウダードリッキンドが形成されない。

本発明の方法は処理しようとする金属酸化物微

(例えばヘキサン)で希釈された媒水化剤(例えはヘキサメチルジシラザン)で処理してヘキサンを除去後、遠心冷却器付のフラスコ内で150℃で4時間熱処理することにより得られた微粉末は媒水性をも示すようになる。シランカップリング剤と媒水化剤で同時に処理する場合、これらの処理剤と有機溶剤の混合物はエマルジョンとなるが同様の操作によりパウダードリッキンドになる。こうして表面処理された微粉末はいずれもプラス100~400Vの表面電荷を示しかつ媒水性を示す。

通常用いられている成分を含有するトナーすなわち粒径が5~50μの樹脂粉末と硬化物、量物、カーボンプラック等の無機物の粉末および一成分系トナーの場合はさらに鉄、コバルト、ニッケルなどの合金や酸化物のような磁性体の粉末からなるトナーに、上述した方法によつて得られた表面改質金属酸化物微粉末を0.1から5重量%添加するとトナーの流动性がきわめてよくなる。流动性の改めの目安としては足の細いロートからの

粉末とアミノ基を含むシランカップリング剤の有機溶剤溶液とを1対2ないし5対1の範囲の重量比で混合し高速攪拌機付混合機で密閉で十分混合分散する。分散時間は混合機によつても異なるが高速回転式ミキサー(8,000r.p.m)の場合3~5分で十分である。溶液は所定量を攪拌しているミキサーの上部から下部あるいは噴霧して加えることが望ましい。混合機により混合分散された粉末を含む金属酸化物微粉末はふわふわした粉体パウダードリッキンドである。次いでこのパウダードリッキンドを乾燥器に入れ含まれている溶剤だけを完全に除去する。100℃以上で5分以上加熱する。密閉密閉気中で加熱するのが望ましい。この加熱は溶剤の除去のみならず、反応の促進にも役立つと考えられる。こうして得られた微粉末には均一にアミノ基を含むシランカップリング剤が付着している。この段階で微粉末酸化物はプラス100~400Vの表面電荷を示すが、媒水性はほとんどない。次いで上述のアミノシランカップリング剤で処理する方法と同様にして有機溶剤

放出状態を観察するととも現実的であるが、トナーへ表面改質金属酸化物微粉末を添加したものとしないものとの静電密度の比較も優力を判断基準である。すなわち該微粉末を添加することにより静電密度が大きくなると流动性が改善される傾向にある。本発明によつて得られた該微粉末を添加した場合添加しないものに比して一様に約1.0~1.5倍の静電密度の増加がみられる。

本発明のもう一つの大きな目的であるプラスに添加したトナーの帶電量であるが、通常はトナーの流动性改善のために添加される媒水性ヒュームドシリカはマイナスの電荷を有しているため、添加するとトナー全体のプラスの帶電量が低下してしまう欠点があつたが、本発明によつて得られた媒水性表面改質金属酸化物微粉末は先に説明したようにそれ自身プラスの電荷を有しているためトナー全体のプラスの帶電量を損なうことなく流动性改善のための添加剤として使用できる。

また該微粉末を添加したトナーの帶電量は、該微粉末のもつ媒水化効果によりトナー自体の带電

性が極端に低下する結果、外気の湿度変化による帶電リーフ巾がるしく小さくなるため、長期各期を通じ長期にわたつて一定値を示し、かつトナー自身の収集もないという蘸水化効果との複合による効果ももたらされる。

以下に本発明を実施例をもつて具体的に説明する。

#### 実施例 1

比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を有するヒュームドシリカ「アエロジル200」2重量部を家庭用ミキサーに入れ8,000r.p.m.で攪拌しながら、 $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカ一社「A-1100」）2重量部を90%エタノール20重量部で希釈した溶液をスポットで滴下しながら加える。加え終つてから3分間攪拌を続けた後このパウダードリキッドをバットに移し乾燥器の中で窒素ガス雰囲気中110℃で1時間加熱しエタノールを除去する。得られた粉体を再び家庭用ミキサーに入れ、今度はヘキサメチルジシラザン4重量部をヘキサン16重量部で希釈した溶

液4重量部の混合物をヘキサン16重量部で希釈したエマルジョン状の液を実施例1と同様家庭用ミキサーにて混合分散後ヘキサンを除去してからフラスコ中で150℃4時間加熱攪拌した。得られたヒュームドシリカは蘸水化度4.0、表面電荷プラス400Vを示した。

#### 実施例 3

実施例1の「アエロジル200」の代りにヒュームドアルミナ「アルミニウムオキサイドC」を、 $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシランの代りにN-( $\beta$ -アミノエチル) $\alpha$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学KBM-603）をエタノールの代りにメタノールを用いて同様の操作を行なつたところ蘸水化度3.5、表面電荷プラス50Vの蘸水性アルミナが得られた。

#### 実施例 4

実施例1の $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシランの代りに $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン（トーレシリコーン社EZ-6023）、溶媒としてメタノールを用いて

後を上述同様の方法で分散させヘキサンを除去する。こうして得られた粉体を直流冷却器、攪拌機、試験計の付いた1.6のフラスコにし150℃で4時間加熱攪拌した。得られたヒュームドシリカは後記の方法によつて試験し評価するとき蘸水化度4.5を示し、後記の方法によつて試験するとき、表面電荷もプラス200Vを示した。

また処理前の微粉末と処理後の微粉末の少量を各々2枚のNaCl板にはさんで薄膜とし赤外線吸収スペクトルを測定した。結果は第1図と第2図に示す通りであつた。この結果から、第1図において処理前の微粉末に見られた $3750\text{ cm}^{-1}$ および $3400\text{ cm}^{-1}$ のOH基にもとづく吸収がアミノシランおよび蘸水化剤処理後の微粉末では第2図に見られるように完全に消失して $2900\text{ cm}^{-1}$ 付近のCH<sub>3</sub>基にもとづく吸収のみになつてなり。OH基が蘸水化剤で封鎖されていることが示される。

#### 実施例 2

前記「アエロジル200」2重量部に前記「A-1100」2重量部とヘキサメチルジシラ

同様の操作を行なつたところ得られたヒュームドシリカは蘸水化度5.0、表面電荷はプラスマイナス0であつた。

#### 実施例 5

実施例2の「アエロジル200」の代りに疎水性アルミニウム共酸化物微粉末であるデクサ社製の「アエロジルMOX-170」を用いて同様の操作を行なつたところ、蘸水化度4.0、表面電荷100Vの疎水性アルミニウム共酸化物微粉末が得られた。

#### 実施例 6

実施例2の「アエロジル200」の代りにヒュームドチタニア「チタニウムオキサイドP-25」を用いて同様の操作を行なつたところ蘸水化度4.0表面電荷400Vの疎水性チタニウムオキサイドが得られた。

実施例1から6における各金属酸化物微粉末の試験法は次の通りである。

#### 蘸水化度評価試験

200ccのビーカーに蒸留水50ccを入れ、さ

らに評価しようとする難水性微粉末試料を0.2g入れる。試料が充分に難水性であれば完全に水面に浮いている。この試料の浮いている水面に、小さなマグネティックスターラーで攪拌しながら先端を水中に入れたピューレットからメタノールを加えていく。メタノールが加えられるにつれて水面に浮いていた試料粉末は溶れて水中に分散していく。浮いている試料がなくなり完全に溶れてしまつた点のメタノールの添加量を読む。測定値を%として難水化度を次式で定義する。

$$\text{難水化度} = \frac{s}{50+s} \times 100$$

従つて難水化度の値が大きい程、高濃度のメタノール水溶液にならないと溶れないことから難水性が高いことになる。

#### 表面電荷測定法

ポリエチレンの袋に入れておいた試料粉末を播種したアルミニウム板上に静かに注いで藤原産業(株)製電気測定器「スタチロンM」を用いて上方3cmの位置で測定した。

添加酸化物	添加量(重量%)	静置密度(g/cm <sup>3</sup> )
実施例1の酸化物	0	0.55
実施例2の酸化物	0.5	0.61
実施例3の酸化物	0.5	0.60
実施例4の酸化物	0.5	0.63
実施例5の酸化物	0.5	0.61
実施例6の酸化物	0.5	0.63
実施例6の酸化物	0.5	0.62

#### 4. 図面の簡単な説明

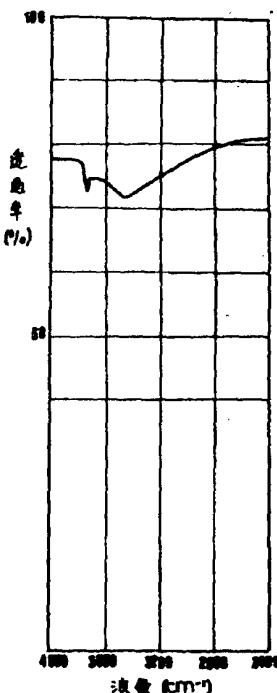
第1図と第2図は本発明の方法によって処理する前と後のシリカの赤外線吸収スペクトル図である。

特許出願人 日本アエロジル株式会社  
代理人弁理士 松井政広

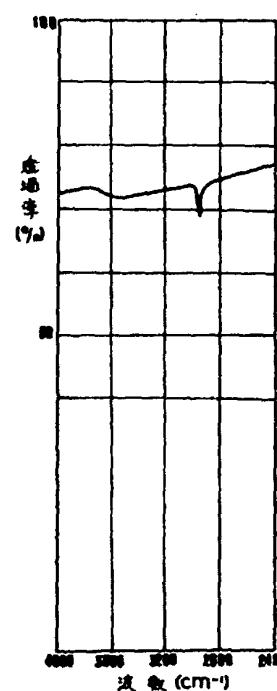
#### 流动性評価試験

微粉末試料0.5gを500cm<sup>3</sup>のガラス容器に入れ重力落下方式で作動するターブラミキサー(スイス、バッホツヘン社製)を用いて100gの静置密度0.55g/cm<sup>3</sup>のトナーを25gに4等分し、90 r.p.m. 5分間つづき混合しながら加えていく。こうして得た試料を加えたトナーを100cm<sup>3</sup>のメスシリンダーに静かに入れてその重量を測定した。実施例1~6で得た表面改質金属酸化物粉末についての結果を次表に示す。いずれも10~15%の静置密度の増加がみとめられた。また5mmのオリフィスをもつガラス製ロートを用いて流下試験をしたところいずれも良好な流动性を示した。

第1図



第2図



## 手続補正書 (方式)

昭和57年6月10日

特許庁長官 岩田春樹 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許第068618号

2. 発明の名称 表面改質金属酸化物微粉末

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フジオナ

住所 氏名(略称)日本エアロジル株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都品川区西新宿2丁目15番17号  
新宿レインボービル2階(〒105)  
電話(03)502-2583~4  
氏名 弁護士 7119 松井政広

## 5. 補正命令の日付 自発

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

## 7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細を説明の各欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり

特許庁  
57.6.10

特開昭58-185405(7)

## 補正の内容

## 1. 特許請求の範囲を次のように訂正する。

(1) その表面にアミノ基と親水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帯電した低密度金属酸化物粉末。

2. 特許請求の範囲第1項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物がシリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも2種の金属の共酸化物であるもの。

3. 特許請求の範囲第2項に記載の金属酸化物微粉末であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。

4. 少くとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する金属酸化物微粉末と、アミノ基を有するシランカップリング剤および親水化剤を各々前記微粉末の5~20重量%に相当する量含む有機溶剤とを1対2ないし5対1の範囲の重量比で配合してパウダードリッキッドを形成しその後、100℃以上に加熱することを特徴とする金属酸化物微粉末の製造方

法。

5. 特許請求の範囲第4項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が、シリカ、アルミナ、チタニア、または珪素、アルミニウム、チタンの少くとも2種の金属の共酸化物であるもの。

6. 特許請求の範囲第5項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、金属酸化物が気相加水分解法によつて製造されたものであるもの。

7. 特許請求の範囲第4項に記載の金属酸化物微粉末の製造方法であつて、アミノ基を含むシランカップリング剤がアミノアルコキシランおよびポリエチレンイミン含有シランから選ばれるものであり、親水化剤がシラサン、低級アルキルアルコキシラン、シリコーンオイル、水素化シリコーンオイルから選ばれるものであるもの。

8. 電子複写機用トナーに該トナーの0.1~5重量%に相当する量のその表面にアミノ基と親水基を有し、その-OH基が封鎖された、少くとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、表面がプラスまたはゼロに帯電した低密度金属酸化物微粉末を添加

することからなる該トナーの流動性改善法。」

## 2. 発明の詳細な説明の欄において次のように訂正する。

(a) 4頁5行目の「帯電性を」を「プラスの帯電性を」に訂正する。

(b) 6頁16行目の「しかし」を「しかも」に訂正する。

(c) 8頁4行目の「ことなる該トナー」を「ことからなる該トナー」に訂正する。

(d) 9頁16~19行の「両処理剤の使用量は……飽和するからである。」を削除し、10頁17行目と18行目の間に「両処理剤の使用量は……飽和するからである。」を挿入する。

(e) 17頁2~3行目の「家庭ミキサー」を「家庭用ミキサー」に訂正する。

(f) 19頁4行目の「マグネットイックスター」を「マグネットイクスター」に訂正する。